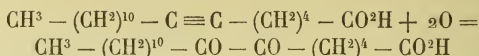


atomes d'oxygène sur le groupement taririque avec formation d'un composé dicétonique.



Afin de vérifier l'existence de la fonction dicétonique, l'acide dicétoime-taririque  $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{10} - \text{C}(\text{AzOH}) - \text{C}(\text{AzOH}) - (\text{CH}^2)^4 - \text{CO}^2\text{H}$  a été préparé en faisant réagir, à l'ébullition, le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Une molécule d'acide dioxytaririque (15 grammes) fut dissoute dans une petite quantité d'alcool contenant six molécules de Na OH (20 grammes), puis additionnée de quatre molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine (15 grammes). Le tout fut maintenu à l'ébullition pendant quatre heures au réfrigérant à reflux. L'alcool étant enlevé par distillation, le résidu pâteux fut repris par un peu d'eau, refroidi à zéro et décomposé par un petit excès de HCl étendu. Les acides gras ainsi mis en liberté furent lavés sur un filtre à l'eau froide jusqu'à cessation d'acidité, puis dissous dans l'alcool concentré bouillant, qui laisse cristalliser par refroidissement l'acide dicétoime-taririque à l'état de pureté.

Le rendement est d'environ 70 p. 100.

L'acide dicétoime-taririque cristallise de l'alcool en fines aiguilles blanches d'un aspect micacé, peu solubles à froid dans l'alcool, très solubles à l'ébullition; il fond à 166-167 degrés et se décompose rapidement, en brunissant, quand il est chauffé un certain temps, même en dessous de son point de fusion.

	<i>Analyse.</i>	CALCULÉ POUR $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{Az}^2\text{O}^4$ .
	TROUVÉ.	—
Azote.....	8,03	8,19 p. 100

Dans une prochaine communication, j'étudierai de nouveaux dérivés de l'acide taririque qui viennent confirmer la formule de constitution que j'attribue à cet acide.

SUR LES SELS DE L'ACIDE CÉTOSTÉARIQUE,

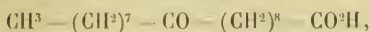
PAR M. V. HASENFRATZ.

(LABORATOIRE DE M. ARNAUD.)

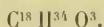
L'acide cétostéarique est un acide gras à fonction cétonique, qui a été découvert par Baruch<sup>(1)</sup>, en 1894. On le prépare en dissolvant à froid une partie d'acide stéarolique  $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^2$  dans cinq parties d'acide sulfurique concentré. Après trois ou quatre heures de repos, à la température du labora-

(1) BARUCH, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVII, p. 173 (1894).

toire, on verse la solution brune obtenue dans une grande quantité d'eau distillée. Le précipité formé est recueilli, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool chaud. Par refroidissement, l'acide céto-stéarique cristallise en paillettes brillantes. Sa formule établie par Barnach est :



soit



Cet acide donne avec les bases des sels qui n'ont pas encore été décrits et dont l'étude fait l'objet de cette note.

*Céto-stéarate de sodium.* — Pour le préparer, on dissout, à chaud, l'acide céto-stéarique dans une solution aqueuse de soude en léger excès. Le sel se dépose par refroidissement sous la forme d'un corps blanc très bien cristallisé. À froid, il est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; mais, à chaud, il se dissout très facilement dans ces liquides. L'analyse a montré qu'on se trouve en présence du sel neutre  $\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O}^3\text{Na}$ . En effet, si on calcine le sel séché à  $120^\circ$  et si on transforme le résidu en sulfate de soude, on obtient les nombres suivants :

I. 0 gr. 5500 de sel donnent 0 gr. 1212 de sulfate de soude,

soit

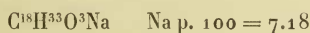
$$\text{Na p. 100} = 7.14$$

II. 0 gr. 6066 de sel donnent 0 gr. 1342 de sulfate de soude,

soit

$$\text{Na p. 100} = 7.16$$

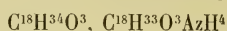
calculé pour



*Céto-stéarate de potassium.* — Contrairement au sel de sodium, le sel de potassium de l'acide céto-stéarique est très soluble dans l'eau froide; une dissolution chaude de l'acide dans l'eau alcalinisée par la potasse ne donne pas de précipité par refroidissement. Cette différence de solubilité des deux céto-stéarates alcalins mérite d'être mentionnée et permet d'expliquer pourquoi le céto-stéarate de potassium donne un précipité avec les sels de sodium. En traitant le sulfate de sodium par le céto-stéarate de potassium, on obtient un précipité blanc, cristallisé, de céto-stéarate de sodium, soluble à chaud et se déposant à nouveau par refroidissement.

*Céto-stéarate d'ammonium.* — On l'obtient, en saturant par l'ammoniaque étendue, l'acide céto-stéarique mis en suspension dans l'eau chaude. L'acide céto-stéarique se dissout et le céto-stéarate d'ammonium se dépose, par refroidissement, en beaux cristaux blancs. Il est presque insoluble, à froid, dans l'eau et dans l'alcool, mais ces liquides le dissolvent très bien à chaud. Les propriétés physiques du céto-stéarate d'ammonium le rapprochent du céto-stéarate de sodium; mais, tandis que ce dernier est un sel neutre, le céto-stéarate d'ammonium est un sel acide, résultant de la combinaison d'une

molécule d'acide céstostéarique  $C^{18}H^{34}O^3$  avec une molécule du sel neutre d'ammonium  $C^{18}H^{33}O^3AzH^4$ . Sa formule est donc :



*Analyse :*

1 gr. 3638 de céstostéarate d'ammonium renferment 0 gr. 0368 d'ammoniaque, soit

$$AzH^3 \text{ p. } 100 = 2.69$$

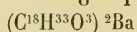
calculé pour

$$C^{18}H^{34}O^3, C^{18}H^{33}O^3AzH^4 \quad AzH^3 \text{ p. } 100 = 2.77$$

*Céstostéarate de baryum.* — Le sel de baryum de l'acide céstostéarique s'obtient à l'état cristallisé en traitant une solution assez concentrée de l'acide dans l'alcool, par une solution alcoolique d'acétate de baryum. Le céstostéarate de baryum se précipite également, à l'état amorphe, quand on traite une solution chaude de céstostéarate d'ammonium par un sel de baryum soluble, le chlorure, par exemple.

Le céstostéarate de baryum, obtenu en solution alcoolique est un corps blanc cristallisé, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud, mais insoluble à froid dans ce véhicule. Ce sel, séché à  $120^\circ$ , possède la curieuse propriété de s'électriser par le frottement : si on essaie de le pulvériser, la plus grande partie de la substance est projetée, à une assez grande distance, hors du mortier dans lequel on fait l'opération. Quelques sels à acides organiques possèdent également cette propriété.

L'analyse du sel de baryum lui assigne pour formule :



I. 0 gr. 2929 de sel barytique ont donné 0 gr. 0779 de  $CO^3Ba$  soit

$$Ba \text{ p. } 100 = 18.74$$

II. 0 gr. 3.437 de sel barytique ont donné 0 gr. 0.927 de  $CO^3Ba$  soit

$$Ba \text{ p. } 100 = 18.77$$

calculé pour



*Action des céstostéarates solubles sur les sels métalliques.* — Les céstostéarates de sodium et d'ammonium en solution aqueuse chaude et le céstostéarate de potassium en solution aqueuse froide donnent, avec les sels métalliques solubles, des précipités floconneux amorphes. Les précipités obtenus sont blancs avec les sels de calcium, de magnésium, de zinc, de plomb, de mercure, d'argent; jaunes avec les sels de fer et de platine et bleus avec les sels de cuivre.

De cette étude sur les sels de l'acide céstostéarique, nous devons surtout retenir l'insolubilité des céstostéarates de sodium et d'ammonium dans l'eau froide, car cette propriété peut être utilisée pour la séparation des acides gras dans un mélange qui renferme de l'acide céstostéarique.